

наблюдаются аномалии в области температур 110 К – 160 К. При термоциклировании выявлен заметный гистерезис в этой области температур (рис. 1). Это дает возможность предположить, что большая концентрация хрома приводит к возобновлению перехода в состояние с ВЗП в Cr_xVSe_2 аналогично Cr_xTiSe_2 .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-32-00278 мол_а.

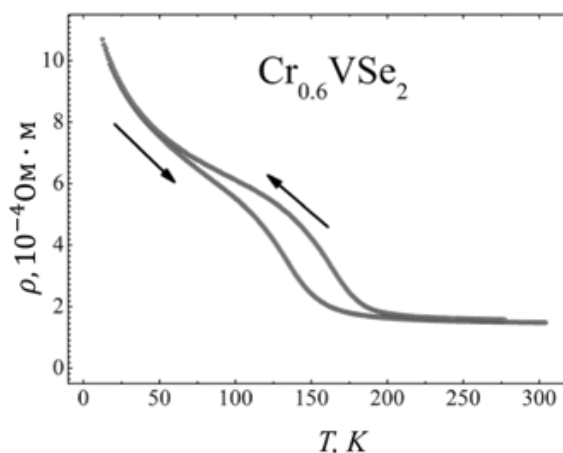


рис.1. Температурная зависимость электросопротивления состава $\text{Cr}_{0.6}\text{VSe}_2$

Список публикаций:

- [1] N.V. Selezneva et al. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2016. Т. 28. №31. 315401
 [2] Libowitz G.G. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1994. Т. 55. №12. С. 1461

Изменение химической связи в ряду алмаза, нитрида бора и халькопирита BC_2N

Руковицына Ксения Сергеевна

Кемеровский государственный университет

Поплавной Анатолий Степанович, д.ф.-м.н.

rukovitsyna.ksu@mail.ru

В современном материаловедении важной задачей является поиск новых супертвердых соединений и сопоставление их свойств известными и хорошо изученными. В представленной работе на основе единого, первопринципного подхода исследованы электронные строения и химическая связь в ряду: алмаз-нитрид бора-халькопирит BC_2N . Установлены новые особенности химической связи соединения BC_2N .

В расчетах электронного строения алмаза, нитрида бора и халькопирита применялся пакет CRYSTAL09 в рамках приближения Хартри-Фока и теории функционала плотности (DFT-LDA). В вычислениях использовались гибридные обменно-корреляционные функционалы B3LYP, LDA Pz и базисные наборы для алмаза: C_pob_TZVP_2012, для нитрида бора: B_pob_TZVP_2012 и N_pob_TZVP_2012 кристалла BC_2N : B_6-21G*_pople, C_6-21G*_catti_1993, N_6-21G*_dovesi_1990[3]. Применялась сетка 8*8*8.

Алмаз имеет пространственную группу симметрии $Fd3m$ с постоянной решеткой $a=3.567(\text{\AA})$. Нитрид бора имеет постоянную решетку равной $a=3.615(\text{\AA})$ и пространственную группу симметрии $F43m$. У халькопирита группа симметрии $I-42d$ с параметрами решетки $a=3.6526(\text{\AA})$ и $c=7.2310(\text{\AA})$. Параметры полученной оптимизации структур близки к экспериментальным значениям, в пределах 2 %.

На рисунке представлены карты вычисленной деформационной плотности. Деформационная электронная плотность алмаза показала, что имеет место чисто ковалентную связь, осуществляемая за счет электронной пары между ближайшими атомами. Результат расчета деформационной электронной плотности нитрида бора показывает, что симметричные ковалентные электронные “мостики” между ионами углерода в алмазе в BN оказались сильно деформированными, так что максимум деформационной плотности сместился в сторону иона азота и появился максимум за этим ионом. Такое распределение деформационной плотности характерно для смешанной ионно-ковалентной связи, которая обычно менее прочна, чем идеальная ковалентная связь.

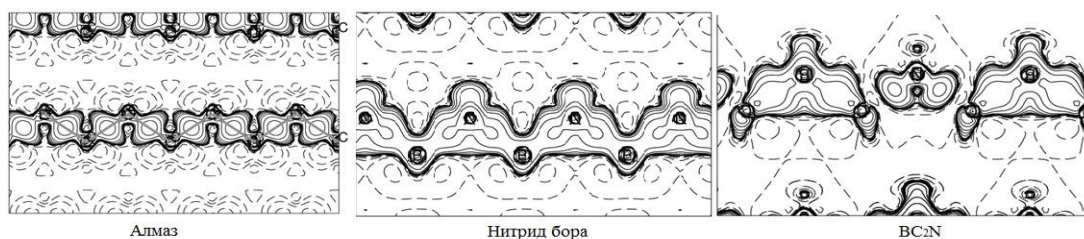


рис.1 Карты вычисленной деформационной плотности для алмаза, нитрида бора и BC_2N

Результат расчета деформационной плотности гипотетического тройного соединения BC_2N показывает, что имеет место дальнейшее усложнение карты деформационной плотности по сравнению с алмазом и BN. Очертания этой плоскости говорят о том, что углерод выполняет роли аниона по отношению к иону бора и катиона по отношению к иону азота. Следует ожидать, что прочность связи в BC_2N будет еще уменьшена по сравнению с BN. Того же самого следует ожидать и по отношению к твердости этих кристаллов, вместе с тем исследователи относят BC_2N к супертвердым кристаллам.

Алмаз, нитрид бора и гипотетические кристаллы BC_2N с различными структурными модификациями относятся к супертвердым соединениям. Нитрид бора, кроме того более теплостоек и имеет достаточно интересные полупроводниковые свойства. Что можно сказать о гипотетическом кристалле BC_2N со структурой типа халькопирита на основании наших первопринципных исследований химической связи? Характер связывания ионов в этом кристалле достаточно сложный и существенно отличается от связывания ионов в кристаллах алмаза и нитрида бора. Сила связывания ожидается более слабой, чем у алмаза и нитрида бора, что должно привести к уменьшению твердости. Можно ли на этом основании сказать, что эти кристаллы менее интересны? Не стоит спешить с выводами. Необычный характер химического связывания, говорит о том, что электронные свойства BC_2N будут существенно отличаться от электронных свойств алмаза и нитрида бора. А это может оказаться очень интересным и для полупроводниковой электроники.

Список публикаций:

- [1] Басалаев, Ю.М. Электронное строение тройных алмазободобных соединений со структурой халькопирита: монография/Ю.М.Басалаев, А.С.Поплавной. – Кемерово: «ИИТ». – 2009, 225 с.
- [2] Федоров, И.А. Практическое руководство по применению пакета CRYSTAL09 к расчету электронного строения кристаллов и молекул: эл. учеб.-метод. пособие/И.А. Федоров, Ю.М.Басалаев, Т.П.Федорова. – Кемерово: Изд-во КемГУ, 2014. – 46 с.
- [3] Интернет-ресурс [www.crystal.unito.it/Basis Sets/ptable.html](http://www.crystal.unito.it/Basis%20Sets/ptable.html).

Зависимость адсорбции молекул СО на поверхности нанокластеров палладия

Русалев Юрий Владимирович

Будник Андрей Петрович

МИЦ «Интеллектуальные материалы, Южного федерального университета

Гуда Александр Александрович, к.ф.-м.н.

yuri.rusalev@gmail.com

Палладий является очень эффективным катализатором для окиссации СО. Эта реакция очень важна для снижения промышленных и автомобильных выхлопов, а также является отличной моделью для фундаментальных исследований катализаторов на базе переходных металлов. В связи с этим, их исследование является весьма актуальным.

Нанокластеры это переходная стадия между отдельными молекулярными соединениями и твердыми телами. Физические и химические свойства кластеров сильно зависят от размеров, а значит могут быть легко изменены. Это особенно важно для производства наноразмерных материалов и для гетерогенного катализа. В данном случае важно понять, как меняется активность палладия по отношению к СО с изменением размера и формы кластера. С точки зрения теории, квантово-механические методы, основанные на теории функционала плотности, являются мощным инструментом для расчёта и теоретического предсказания. В данной работе мы использовали два различных программных комплекса, а именно VASP 5.2 и ADF-2014 для расчёта ИК-спектров, которые и смогут объяснить зависимость адсорбции молекул СО на поверхности кластеров палладия.

В ходе данной работы были построены симметричные модели различных размеров кластеров палладия, наиболее похожие на снимки с электронного микроскопа частиц палладия, полученных с помощью коллоидной химии. После чего была произведена геометрическая оптимизация данных кластеров. Затем на оптимизированные модели были симметрично посажены различные количества молекул СО на различные позиции. Была произведена геометрическая оптимизация новых моделей кластеров с молекулами СО и подбор